

勞動部標準分析參考方法

3008

錫

分子式：Sn 分子量：118.69	Tin 參考資料：NIOSH 7300 (2/15/84) 編輯日期：12/31/90
容許濃度標準(TLV) OSHA：2 mg/m ³ NIOSH：2 mg/m ³ ACGIH：2 mg/m ³ 勞委會：2 mg/m ³ [8]	基本物性： 熔點 232°C
別名：依化合物之不同而異。	
採 樣	分 析
採樣介質：纖維素脂濾紙(0.8μm) 流速：1~4 L/min 採樣量：最小—5 L @ 2mg/m ³ 最大—500 L 樣品運送：密封，例行性 樣品穩定性：穩定 現場空白樣品：樣品數的 10%	方法：GFAAS 分析元素：錫 消化：濃硝酸，5mL 消化條件：室溫，30 分鐘，150°C至近乾 最終溶液：7%硝酸，10mL 波長：286.3nm 背景校正：Zeeman 效應
準 確 度	標準溶液：錫於 7% HNO ₃ 檢量線範圍：0.1~ 1μg/樣品 預估偵測極限：10μg/L 分析精密度偏差(CV ₁)：0.97%
範圍：未測定 偏差：未測定 全精密度偏差(CV _T)：未測定	
適用範圍：5L 空氣樣品的適用範圍 0.2~4mg/m ³ ，本消化方法可將樣品中各種型式的化合物完全溶解。	

干擾：GFAAS 是利用 Zeeman 背景校正效應去除基質干擾。

其它方法：NIOSH 7300(ICP-AES)亦可用來分析此元素。

1. 試藥

1.1 濃硝酸：超純級。

1.2 Matrix modifier：秤 4g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 0.2g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 以 1% HNO_3 稀釋至 100mL。

1.3 消化酸溶液：65% suprapur HNO_3 。

1.4 檢量儲備溶液(calibration stock solution) 1000 $\mu\text{g Sn/mL}$ ，市售標準溶液。

1.5 稀釋酸溶液：7% HNO_3 。取 107.7mL 65% suprapur HNO_3 ，加入於 600mL 去離子水中，再稀釋成 1L。

1.6 氫氣。

1.7 去離子水。

* 消化時,需在合適的煙櫃中進行。

2. 設備

2.1 捕集設備: 纖維素脂濾紙置於濾紙匣中，濾紙孔徑 0.8 μm , 濾紙直徑 37mm。

2.2 個人採樣泵流量：1~ 4 L/min。

2.3 原子吸光光譜儀：石墨碳爐。

2.4 錫燈管—中空陰極管(HCL)或無電極放電管(EDL)。

2.5 50mL 燒杯，附有錶玻璃。

2.6 量瓶(volumetric flask)，10mL 及 100mL。

2.7 吸管。

2.8 加熱板：可加熱至 150 $^{\circ}\text{C}$ 。

※ 所有玻璃器皿皆經 1：1 硝酸浸泡 24 小時以上，以蒸餾水或去離子水清洗後，晾乾備用。

3. 採樣

3.1 校正個人採樣泵的流量：校正時，採樣泵連結捕集設備(濾紙匣內裝濾紙)，一同校正。

3.2 針對時量平均 TWA 採樣時,採樣泵的流量調於 1~ 4L/min 之間，採樣體積 5L ~ 500L。

3.3 每張濾紙上的總粉塵量不得超過 2mg，以免超出濾紙的負荷。

3.4 每組需有 1~ 10 個現場的空白樣品。(採樣方法為將裝有濾紙之濾紙匣帶至現場，接上採樣泵，但不抽氣,此濾紙作為空白樣品)。

※ 模擬採樣：本方法建立之初,為評估方法的可行性，所使用樣品為模擬採樣樣

品，其配製方法為滴加 50 μ L 已知濃度之錫標準溶液於纖維素脂濾紙上，濾紙晾乾後備用。

4. 樣品前處理

4.1 打開濾紙匣，取出樣品與空白樣品，分別放至乾淨的燒杯中。

4.2 加入 5mL 消化酸溶液(1.3)，蓋上錶玻璃，於室溫下靜置 30 分鐘。試藥空白(reagent blank)試驗也從此步驟開始。

4.3 置於加熱板上加熱(120°C)，至剩下約 0.5mL。

註：若樣品無法在此步驟完全溶解，參考文獻[2,6,7]中其他消化方法。

4.4 加入 2mL 消化酸溶液,重覆步驟 4.3，4.4 直至溶液澄清。

註：避免溶液蒸乾。消化過程在抽風煙櫃(hood)中進行。

4.5 以去離子水沖洗錶玻璃及燒杯壁，溶液微微加熱至 150°C，將樣品蒸乾。

4.6 以稀釋酸溶液 2~ 3mL 溶解殘餘物。

4.7 放冷後，將溶液倒入 10mL 的量瓶中，用稀釋酸溶液稀釋至其刻度。為避免燒杯中的待測元素漏失，須用少許稀釋酸溶液沖洗燒杯壁，再將此溶液倒入量瓶，如此 2~ 3 次。

5. 檢量與品管

5.1 以稀釋酸溶液配製一系列標準溶液,濃度範圍是 10~ 100 μ gSn/mL。(由於每個樣品最終溶液體積為 10mL,故此檢量線可測量每個樣品中含錫量為 0.1~ 1 μ g)。

5.2 標準溶液配製

5.2.1 取市售 1000 μ g Sn/mL 標準溶液，以稀釋酸溶液稀釋 10 倍，即配成 100 μ g/mL 的錫溶液，作為儲備溶液，儲備溶液儲存於 100mL 的玻璃瓶中，每週更新。

5.2.2 建立檢量線時，至少應配製 5 瓶不同濃度的標準溶液。

5.3 將樣品、標準溶液及空白樣品一同分析。

5.4 建立檢量線：以吸光度(absorbance)對溶液濃度作圖。

5.5 每隔 10 個樣品，測試一次標準品以檢查儀器的狀況是否穩定。

5.6 每 10 個樣品,至少測試一次空白添加試驗(spiked media blank)，亦即添加已知量的錫於空白濾紙上(如加入 25 μ L 的 10 μ g/mL 錫標準溶液),經消化後之溶液,以此檢查回收率。

5.7 必要時可使用標準添加法,以作背景校正。

6. 測量

6.1 原子吸光光譜儀的條件如下:

6.1.1 儀器：Perkin Elmer 5100PC & Z

6.1.2 操作條件：

波長：286.3nm

燈管：錫無電極放電管(EDL)。

燈管功率：6W

Slit：0.7nm

背景校正：Zeeman

6.2 測定標準溶液、樣品、空白樣品的吸光度，並加以記錄。

註：如果樣品的吸光度，大於儀器測定的線性範圍，需以稀釋酸溶液稀釋之並重新測定，計算濃度時需乘以稀釋倍數。

6.3 回收率*

第一次

編號	添加量(μg) 濃度(μg/L)×10mL	A-S	回收率(%)	平均值
B	0.000	-0.002		
B		-0.001		
B		-0.002		
1	0.250	0.072	101.7	103.6± 2.2
1		0.073	103.1	
1		0.075	106.0	
2	0.500	0.146	103.5	103.8± 0.5
2		0.147	104.3	
2		0.146	103.5	
3	1.000	0.297	105.5	104.9± 0.5
3		0.294	104.5	
3		0.295	104.8	

第二次

編號	添加量(μg) 濃度(μg/L)×10mL	A-S	回收率(%)	平均值
B	0.000	0.000		
B		0.000		
B		0.000		

1	0.250	0.092	103.0	104.1± 1.2
1		0.093	104.1	
1		0.094	105.3	
2	0.500	0.178	100.7	101.6± 0.9
2		0.180	101.8	
2		0.181	102.4	
3	1.000	0.353	100.3	100.4± 0.2
3		0.354	100.6	
3		0.353	100.3	

第三次

編號	添加量(µg) 濃度(µg/L)×10mL	A-S	回收率(%)	平均值
B	0.000	-0.001		
B		0.001		
B		0.001		
1	0.250	0.092	105.1	106.3± 1.2
1		0.093	106.3	
1		0.094	107.5	
2	0.500	0.178	102.5	103.5± 0.9
2		0.180	103.7	
2		0.181	104.3	
3	1.000	0.353	102.1	102.1± 0.3
3		0.354	102.4	
3		0.352	101.8	

※ 模擬採樣濾紙為 SKC 批號 Cat NO. 225-5 纖維素脂濾紙各添加量的回收率為三次每次均為不同日期) 分別添加、消化並測定所得之平均值，每次分析均為三張各添加量的回收數據平均。

7. 計算

7.1 測量所得的吸光度，以檢量線計算出相對應的濃度($\mu\text{g/mL}$)。

$$C = \frac{(C_s V_s - C_b V_b)}{V} \text{ mg/m}^3$$

C：計算濃度(mg/m^3)

C_s ：樣品濃度($\mu\text{g/mL}$)

C_b ：平均空白樣品濃度($\mu\text{g/mL}$)

V_s ：樣品體積(mL)

V_b ：空白樣品體積(mL)

V：所採空氣量(L)

8. NIOSH 7300 分析方法

8.1 原版 NIOSH 方法 7300 是用 ICP-AES 法測 Sn 之元素，是修訂 P&CAM351 方法，使適合微量元素分析。

8.2 方法評估

方法 P&CAM 351 是於 1981 年評估確認。全精密度及回收率數據是將 $2.5\ \mu\text{g}$ 及 $1000\ \mu\text{g}$ 的樣品元素分別添加在濾紙上，分析而得。全精密度偏差、回收率、儀器偵測極限、靈敏度、分析波長，列於下表中。

元素	波長 (nm)	儀器偵測極限 LOD (ng/mL)	靈敏度 (強度/ $\mu\text{g/mL}$)	回收率(%)		全精密度偏差(CV _T) (N=3)	
				@2.5 μg (1)	@1000 μg	@2.5 μg	@1000 μg
				/濾紙	/濾紙	/濾紙	/濾紙
Sn	190.0	64	0.49	74	67	0.33	0.16

※ 註(1)： $2.5\ \mu\text{g}$ /濾紙相當於 $5\ \mu\text{g}/\square/500\text{L}$ 氣體樣品

註(2)：以上數據是以 Jarrell-Ash Model 1160 ICP 依廠商操作手冊、設定條件、分析所得之結果。

9. 文獻

[1] Hull, R.D. "Multielement Analysis of Industrial Hygiene Samples, " NIOSH Internal Report, presented at the American Industrial Hygiene Conference, Portland, Oregon (May 1981)。

[2] NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd ed., V. 7, P&CAM 351, U.S. Department of

Health and Human Services, Publ. (NIOSH)82-100 (1981)。

[3] Ibid, S341 (Lead)。

[4] Ibid, V. 2, S5 (Manganese), U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 77-157-B (1977)。

[5] Ibid, V. 4, P&CAM 271 (Tungsten), U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH) 78-175 (1978)。

[6] Ibid, V. 5, P&CAM 173 (Metals by Atomic Absorption), U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH)79-141 (1979)。

[7] Ibid, V. 3, S183(Tin), S185 (Zirconium), and S376 (Molybdenum), U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Publ. (NIOSH)77-157-C (1977)。

[8] 勞工作業環境空氣中有害物質容許濃度標準, 行政院勞委會, 民國 77 年 6 月。

測試撰寫人：王文忻、蕭瑞瑩、向翠華

錫
採樣及分析流程圖

